

**PROCEDE DE TRAITEMENT DES GAZ PAR DES DECHARGES HAUTE
FREQUENCE**

DOMAINE TECHNIQUE ET ART ANTERIEUR.

5 L'invention concerne le domaine du traitement de gaz, notamment à pression atmosphérique par des techniques plasma.

Les décharges électriques à haute densité présentent un grand intérêt pour réaliser des
10 traitements industriels d'épuration et de dépollution de gaz.

Le principe consiste à induire au sein de la décharge des transformations physicochimiques d'impuretés et/ou de polluants présents dans un gaz
15 porteur pour obtenir de nouveaux composés qui peuvent ensuite être retirés du flux gazeux, par exemple par un post-traitement de type classique, tel que l'adsorption réactive.

Le domaine d'utilisation de ces décharges
20 correspond à des concentrations typiques plus élevées (à partir de quelques milliers de parties par million en volume (ppmv)) et dans des flux plus faibles que ceux auxquels s'adressent les décharges corona et les décharges à barrière diélectrique (DBD), plus souvent
25 citées pour les applications de dépollution des gaz.

Le demandeur a développé de tels procédés, notamment par décharges micro-ondes à pression atmosphériques, qui sont entretenues par des ondes de surface. Ces procédés sont utilisés pour abaisser, en
30 dessous de 1 ppmv, la concentration résiduelle de CF₄

et CH₄ dans le krypton et le xénon extraits de l'air par concentration cryogénique. Une autre application concerne l'élimination des gaz perfluorés (PFC) ou des composés hydrofluorocarbonés (HFC), qui sont des gaz à effet de serre (CF₄, C₂F₆, SF₆, c-C₄F₈, C₃F₈, NF₃, CHF₃...), des effluents rejetés par les équipements de fabrication des semi-conducteurs. Ces effluents proviennent notamment des opérations de nettoyage par plasma des réacteurs de dépôt de couches minces ainsi que des opérations de gravure par plasma de ces mêmes couches minces.

La densité électronique très élevée de ces décharges micro-ondes (10^{12} - 10^{15} cm⁻³) est bien adaptée aux conditions de concentration (quelques milliers de ppmv) et de débit d'azote de dilution (quelques dizaines de litres standard par minute (slm)) qui règnent à l'échappement des pompes à vide primaire des équipements de dépôt et gravure de couches minces de semi-conducteurs.

Dans le cas des PFC, les électrons de haute énergie disponibles permettent d'induire des collisions inélastiques fréquentes des électrons sur les molécules de PFC et ainsi de les dissocier en grande partie.

En même temps, ces collisions empêchent la reformation des PFC avant que leurs fragments n'aient réagi avec des espèces oxydantes pour donner des produits finaux stables, notamment des composés fluorés corrosifs (COF₂, SO₂F₂, F₂, HF...) qui peuvent être facilement retirés du flux gazeux par un post-traitement de type classique comme, par exemple,

l'adsorption réactive ou la neutralisation sur une solution alcaline.

Les plasmas atmosphériques micro-ondes ne sont pas en général en équilibre thermodynamique local (ETL), mais ils n'en sont pas non plus très éloignés. La distribution énergétique des électrons est centrée à des valeurs relativement basses (2 à 3 eV) donnant lieu à un grand nombre de collisions élastiques sur les particules lourdes, ce qui a pour effet de chauffer efficacement le gaz. Ainsi, la température des espèces lourdes du milieu, neutres et ions, n'est pas inférieure à environ 1/10 de la température électronique, soit encore plusieurs milliers de K en moyenne. Comme on cherche à maintenir le gaz au voisinage de la paroi du tube à une température compatible avec l'intégrité physique de cette dernière, il existe un assez fort gradient radial de température. Celui-ci se traduit à son tour par une augmentation de la densité du gaz de l'axe vers la périphérie. La densité augmentant, il est connu que le rendement d'ionisation diminue et que la recombinaison des particules chargées est favorisée, d'où une chute de la densité électronique de l'axe vers la paroi du tube.

Ce phénomène est même assez accusé puisque pour des diamètres de tube relativement faibles (quelques mm) le plasma ne remplit plus, dans certains cas, la totalité de la section du tube.

On dit que la décharge est contractée, le phénomène pouvant évoluer vers la formation de plusieurs filaments de plasma (phénomène de

filamentation) se déplaçant de façon aléatoire dans la section du tube.

Ainsi, il existe toujours à la périphérie du tube une zone où le gaz est nettement plus froid et la densité électronique plus faible, donc où la dissociation des molécules de PFC est moins probable et leur reformation favorisée.

Ce phénomène de contraction radiale s'accroît avec l'augmentation de la masse moléculaire du gaz, de sa vitesse de passage, de la fréquence d'excitation et du diamètre interne du tube.

En outre, si une colonne de plasma d'onde de surface s'allonge lorsqu'on augmente la puissance micro-ondes fournie à l'applicateur, en revanche cette augmentation de puissance n'a pratiquement pas d'influence sur la forme de la répartition radiale de densité du plasma. On ne peut donc espérer en augmentant la puissance faire en sorte que le plasma remplisse plus complètement la section du tube

Il en résulte donc que le diamètre utile du tube à décharge est dans tous les cas limité et qu'il est illusoire d'espérer augmenter ainsi la capacité de traitement.

Pour pallier cette limitation intrinsèque, on a développé des sources de plasma d'onde de surface à tubes multiples. Mais les possibilités d'extension d'échelle sont à nouveau limitées par la puissance micro-ondes qu'il est possible de faire circuler dans un unique guide d'ondes.

En outre, le gradient radial de densité électronique limite le taux de conversion si le débit

est élevé et la colonne de plasma courte. C'est le cas, en particulier, pour la destruction des PFC dans l'azote, avec des colonnes ne dépassant pas les 150 mm de long environ.

5 Au contraire, en épuration Kr/Xe, la colonne de plasma mesure en moyenne plus de 500 mm et on peut atteindre un rendement de conversion pour CF_4 supérieur à 99,9 %, bien que le plasma soit fortement contracté et filamentaire. Ceci est dû au fait que les
10 molécules de PFC ont alors davantage le temps, sur leur trajet, de migrer depuis des zones froides vers des zones chaudes, où elles ont été entraînées par diffusion, convection ou turbulence. Cela est dû aussi au fait qu'à la différence des décharges dans l'azote
15 ou un autre gaz moléculaire, les réactions de "quenching", ou d'extinction, sont très limitées.

Un système à un ou deux tubes peut prendre en charge les effluents gazeux d'une ou deux plates-formes multi-chambres, et montre dans cette
20 configuration de grands avantages techniques et économiques par rapport à des solutions plus classiques comme les brûleurs.

Toutefois, il existe aussi des cas d'exploitation où une capacité beaucoup plus grande est
25 nécessaire.

C'est le cas par exemple du traitement des effluents gazeux issus des procédés de fabrication des écrans de visualisation à cristaux liquides (TFT-LCD).

Ceux-ci font également appel à des procédés
30 de dépôt et gravure de couches minces à base de silicium. Cependant, du fait de la taille unitaire des

substrats (jusqu'à 1,00 m de côté, à comparer aux 300 mm de diamètre maximal d'une tranche de silicium monocristallin), les volumes d'effluents gazeux rejetés par une chambre de procédé sont plusieurs fois
5 supérieurs à ceux classiquement traités en microélectronique, notamment pour la réalisation de composants CMOS ou bipolaires sur silicium monocristallin.

En raison de la limitation de l'extension
10 d'échelle par le phénomène de contraction radiale, le plasma micro-ondes atmosphérique ne peut fournir de solution appropriée à ces applications.

Il se pose donc le problème de trouver un nouveau procédé et un dispositif de traitement
15 d'effluents gazeux compatibles avec des débits élevés de ces effluents.

Un autre problème est de trouver un nouveau procédé et un nouveau dispositif de traitement d'effluents gazeux, à pression sensiblement
20 atmosphérique, complémentaire des traitements connus, en particulier des traitements par plasma micro-ondes entretenus par ondes de surface.

Selon un autre aspect, un autre problème est de trouver un procédé et un dispositif non soumis,
25 ou moins soumis que les procédés connus, aux limitations imposées par le phénomène de contraction radiale du plasma.

EXPOSE DE L'INVENTION

L'invention met en œuvre un plasma de haute
30 densité électronique entretenu par un champ

électromagnétique radio-fréquence selon un mode de couplage au moins partiellement ou majoritairement inductif, désigné par la terminologie anglo-saxonne répandue « Inductively Coupled Plasma » ou en abrégé
5 ICP.

L'invention a tout d'abord pour objet un procédé de traitement de gaz, comportant des impuretés, dans lequel on soumet le gaz à pression sensiblement atmosphérique, à une décharge d'un plasma inductif
10 radiofréquence (RF-ICP).

L'invention concerne également un système de traitement de gaz par plasma, comportant des moyens pour produire un gaz à traiter à une pression sensiblement égale à la pression atmosphérique et des
15 moyens pour produire un plasma inductif radiofréquence.

Un plasma RF-ICP permet d'atteindre une densité électronique élevée notamment par comparaison avec, par exemple, les décharges corona ou à barrière diélectrique, ou avec les plasmas radiofréquence à
20 couplage majoritairement capacitif.

Par ailleurs la densité électronique dans les plasmas RF-ICP est en général supérieure à celle qui peut être obtenue dans un plasma micro-ondes atmosphérique, en particulier excité par une onde de
25 surface.

Le comportement d'un plasma RF inductif est en outre sensiblement différent de celui des décharges micro-ondes atmosphériques à onde de surface. Ce comportement en fait un milieu alternatif ou
30 complémentaire du plasma micro-ondes atmosphérique pour le traitement des gaz, et notamment pour leur

épuration et leur dépollution par plasma, en particulier à pression atmosphérique.

Entre autres, les plasmas RF-ICP ne sont pas astreints aux mêmes limitations en termes
5 d'extension d'échelle.

Les décharges inductives radiofréquence, proches de l'équilibre thermodynamique local (ETL), permettent effectivement de réaliser des transformations physico-chimiques différentes et
10 complémentaires de celles qu'il est possible d'accomplir par d'autres techniques, et notamment dans des décharges micro-ondes qui, même à pression atmosphérique, sont relativement hors ETL.

L'invention permet en particulier
15 d'entretenir des décharges RF-ICP, selon le mode proprement inductif à structure de champ transverse électrique ou TE dit de type H, ou selon des modes mixtes couplés avec le mode à champ transverse magnétique ou TM dit de type E, qui, tous deux,
20 remplissent une part importante de la section d'un tube. Le diamètre de telles torches peut être compris entre 8 et 160 mm à pression atmosphérique, et peut être encore supérieur à pression réduite. Les fréquences varient en fonction de la taille de la
25 torche et de la puissance, depuis 200 MHz à faible puissance, jusqu'à 100 kHz, voire 50 kHz en fonction de la technologie des générateurs.

Cela permet de traiter des gammes de débits plus importantes et complémentaires de celles traitées
30 par la technologie micro-ondes.

Selon un mode de réalisation la décharge met en œuvre une torche en verre de silice, par exemple à double paroi avec circulation d'un liquide de refroidissement entre les deux parois.

5 Elle peut aussi mettre en œuvre une torche en matériau réfractaire, par exemple une torche céramique et plus particulièrement en alumine de qualité courante.

Selon encore une variante, la décharge met en œuvre une torche métallique suivant la technique de
10 segmentation de la cage froide.

Selon une autre variante, la décharge comporte au moins une zone de température supérieure à 5000 K.

Un traitement additionnel, par exemple à l'aide d'un élément réactif, peut être prévu, afin de faire réagir
15 les composés résultant du traitement par plasma, en vue de leur destruction.

Selon une variante, le débit de gaz traité est compris entre 0.2 et 25 m³/h.

Le gaz traité contient un gaz perfluoré (PFC)
20 ou hydrocarboné ou hydrofluorocarboné (HFC) en tant qu'espèces à traiter par plasma. Ce gaz est par exemple un gaz rare ou un gaz issu d'une chambre de réaction, notamment dans le domaine de la production des semi-conducteurs.

Le procédé et le dispositif selon
25 l'invention sont d'ailleurs particulièrement bien adaptés au traitement de gaz comportant des effluents gazeux issus d'un procédé de production d'écrans de visualisation, dans lequel les débits d'effluents peuvent atteindre plusieurs litres par minute
30 (slm) (dans des conditions normales de température et de pression), par exemple entre 1 slm et 20 slm, soit au total de 100 à 2000 slm compte non-tenu de l'ajout

d'azote de dilution à l'échappement des pompes primaires.

Le gaz à traiter peut aussi être un gaz comportant des effluents gazeux issus d'un procédé de production ou de croissance de matériaux ou de gravure ou de nettoyage ou de traitement d'écrans plats ou de semi-conducteurs ou de couches minces semi-conductrices ou conductrices ou diélectriques ou de substrats, par exemple comportant des effluents gazeux issus d'un procédé de production ou de croissance de matériaux ou de gravure ou de nettoyage ou de traitement de couches minces en silicium.

Le réacteur peut aussi être un réacteur de retrait de résines photosensibles utilisées pour la lithographie des micro-circuits, ou un réacteur de dépôts de couches minces en cours de nettoyage par plasma.

BREVE DESCRIPTION DES FIGURES

Les figures 1, 2 et 4 représentent des torches pouvant être utilisées dans le cadre de la présente invention.

La figure 3 représente un système d'analyse de gaz après traitement par plasma.

La figure 5 représente un schéma d'un équipement de production de semi-conducteurs et de moyens de traitement selon l'invention.

DESCRIPTION DE MODES DE REALISATION DE L'INVENTION

Comme illustré sur la figure 1 un plasma inductif radio-fréquence (RF-ICP) est obtenu dans un gaz confiné à l'intérieur d'un tube 2.

Les moyens d'excitation comportent un inducteur 4, qui entoure le tube 2, et qui est parcouru par un courant radiofréquence (RF). Cet inducteur est relié à des moyens générateurs de puissance radiofréquence, non représentés sur la figure.

Il est ainsi possible d'entretenir une décharge RF, en particulier par couplage inductif, entre l'inducteur 4, qui constitue le primaire d'un transformateur, et le plasma 6 qui constitue un secondaire à spire unique.

Le tube 2 permet de confiner le plasma et d'éviter le contact direct entre les deux conducteurs que sont l'inducteur 4 et le plasma 6. Ce tube peut être en outre muni de moyens de refroidissement, non représentés sur la figure 1.

Sur cette figure 1, la référence 10 désigne un gaz plasmagène par exemple de l'azote, le gaz à transformer par plasma étant le gaz 14. Un gaz 12 auxiliaire peut être introduit pour moduler les propriétés du plasma ou réaliser des réactions chimiques particulières (par exemple, un gaz oxydant tel que de l'oxygène, de la vapeur d'eau, etc...).

Il est également possible d'introduire un gaz plasmagène 10 déjà mélangé avec un gaz à traiter.

Selon une autre variante, et pour des raisons de stabilité de la décharge ainsi que pour une plus grande souplesse de fonctionnement, on peut être amené à utiliser des assemblages de plusieurs tubes

concentriques permettant d'introduire dans la zone de l'inducteur différents flux gazeux. Cet assemblage de tubes porte généralement le nom de torche ou d'applicateur.

5 Les fréquences utilisées pour le champ excitateur RF vont de 50 kHz, ou 100 kHz ou 200 kHz à 100 MHz et plus, par exemple à 200 MHz. La puissance fournie peut par exemple varier d'une centaine ou de quelques centaines de watts à quelques mégawatts, par
10 exemple de 100 W ou de 300 W à 1 MW ou à 5 MW. Les moyens générateurs de courant seront choisis de manière correspondante.

Selon l'invention, on génère une décharge RF-ICP à des pressions, sensiblement atmosphériques,
15 comprises entre quelques pascals et plusieurs bars, par exemple entre 0,05 bar ou 0,1 bar ou 0,5 bar et 1,2 bar ou 1,5 bar ou 2 bar ou 5 bar. Si la pression en sortie d'un procédé est insuffisante ou inférieure à, par exemple, 0,1 bar, des moyens de pompage permettront
20 d'atteindre, à l'entrée du plasma, la pression voulue.

Au voisinage de la pression atmosphérique, ou dans les gammes de pression indiquées ci-dessus, et lorsque la fréquence n'excède pas la dizaine de mégahertz (donc est inférieure à 10 MHz ou à 20 MHz),
25 une telle décharge plasma est considérée, contrairement aux décharges micro-ondes atmosphériques, comme étant à l'équilibre thermodynamique local (ETL). Lorsque la fréquence s'élève ou que la pression s'abaisse, elle s'écarte progressivement de l'ETL.

30 Les procédés de traitement des gaz développés à partir de telles décharges sont donc

différents de ceux mis en œuvre avec des plasmas, plus ou moins hors d'équilibre, comme les décharges micro-ondes d'onde de surface.

On dispose donc de nouvelles possibilités
5 pour la mise au point de traitements d'effluents gazeux dans un grand nombre de cas industriels pratiques.

Ce type de plasma, sans électrodes, constitue en outre un milieu de grande pureté et peut avantageusement être appliqué aux procédés de
10 traitement industriel de dépollution et d'épuration des gaz.

C'est l'effet thermique du plasma mis en œuvre qui dissocie l'ensemble des molécules de polluants.

15 Cette dissociation permet, lors du refroidissement des gaz après le passage dans le plasma, de reformer des combinaisons chimiques différentes, ayant des propriétés physicochimiques distinctes de celles des molécules initiales.

20 Ainsi, ou bien ces espèces demeurent sans inconvénient et définitivement telles quelles dans le flux gazeux, ou bien elles sont retirées de ce dernier par des moyens de traitement complémentaires.

La sortie du réacteur plasma peut être
25 reliée à des moyens ou un système d'extraction collectant le flux de gaz de manière étanche pour le conduire vers de tels moyens de traitement complémentaires.

Ces moyens de traitement peuvent être
30 notamment du type basé sur une réaction irréversible avec un milieu solide ou liquide approprié. Des moyens

de traitement thermique ou thermo-catalytique, ou par adsorption, ou cryogénique, peuvent aussi être mis en œuvre. Un exemple est un adsorbant réactif alcalin permettant de retirer les gaz corrosifs fluorés
5 résultant de la conversion des PFC.

Différents types de torches peuvent être utilisés, le choix du type de torche dépendant de l'application envisagée et de la puissance mise en œuvre.

10 Un premier type possible de torche est une torche en verre de silice. Ce matériau est utilisé pour ses propriétés de résistance thermomécanique. Ce type de torche est destiné aux applications de faible puissance, par exemple de 1 à 5 kW, selon la taille et
15 le débit.

Lorsque la puissance s'élève, on peut utiliser des torches présentant une structure à double paroi, déterminant un espace interstitiel dans lequel circule un liquide de refroidissement qui peut être de
20 l'eau.

En effet, à l'inverse de ce qui se produit dans le domaine hyperfréquences, l'eau n'absorbe pas sensiblement la puissance électromagnétique dans le domaine radio-fréquence et l'on n'a donc pas besoin de
25 recourir à un liquide caloporteur diélectrique, dont le choix n'est pas toujours évident.

Avec un tel refroidissement, on peut atteindre des puissances de l'ordre de 50 à 80 kW.

Un autre type de torche possible est la
30 torche en matériau réfractaire, par exemple en céramique.

Un inconvénient des torches en silice, refroidies, est leur fragilité, et leur faible durée de vie dans le cas d'un milieu fluoré corrosif. Des torches en céramique permettent au contraire un
5 fonctionnement sans liquide de refroidissement, jusqu'à des puissances de l'ordre de 50 à 100 kW. Elles sont beaucoup moins fragiles que les torches en verre, tant du point de vue thermique que du point de vue mécanique.

10 A l'inverse des décharges micro-ondes, on peut utiliser des céramiques relativement communes dans des grades de pureté standard, comme l'alumine du commerce. Par exemple une alumine d'une pureté de 98 %, classiquement disponible en tubes de différentes
15 tailles dans les catalogues des fournisseurs de matériaux techniques, convient. On ne rencontre pas, en effet, de problèmes de pertes diélectriques augmentant avec la température, dues aux impuretés (résidus de liants pour le frittage) qui, en-dehors du domaine
20 radiofréquence, au-delà de 433 MHz et en particulier à 2,45 GHz peuvent provoquer des défaillances par auto-emballlement thermique et conduisent à choisir, pour les tubes à décharges atmosphériques micro-ondes, un matériau spécifique et coûteux comme le nitrure
25 d'aluminium avec des spécifications de pureté très élevées.

Plus généralement, on peut augmenter la température de la paroi de la torche par utilisation d'un matériau réfractaire, ne nécessitant pas de
30 refroidissement. On obtient alors une réduction de la couche froide périphérique.

Un troisième type de torche possible est la torche métallique, constituée d'un ensemble de segments métalliques (ou « doigts ») refroidis par circulation d'eau. Les courants induits par l'inducteur se
5 referment à la surface de chaque doigt.

Sur la face interne de chaque doigt circule ainsi un courant qui est l'image du courant parcourant l'inducteur, et provoque l'apparition dans le plasma d'un courant induit.

10 Tout se passe ainsi comme si la paroi métallique, du fait de sa segmentation, était devenue transparente au champ électromagnétique.

Ce type de torche peut supporter des puissances de l'ordre du mégawatt, et peut être
15 utilisée dès 5 kW. Son inconvénient est de présenter des pertes directes par effet Joule dans les segments eux-mêmes. Ces pertes sont de l'ordre de 10 %, et dépendent de la fréquence et de la puissance.

Ces torches métalliques sont adaptées au
20 traitement de dépollution de très grands débits de gaz, notamment compris entre 20 et 400 l/min

On peut utiliser une telle torche métallique, refroidie par eau et fonctionnant à haute puissance, pour augmenter le diamètre du plasma et le
25 forcer à se rapprocher de la paroi. On obtient alors une réduction de la zone froide périphérique.

Plusieurs types de décharges peuvent être obtenues, chacune présentant des caractéristiques spécifiques.

30 La décharge de type « H » ou TE est la décharge proprement inductive.

Dans ce type de décharge, les lignes de courant induit se ferment et forment le secondaire d'un transformateur. La décharge prend alors l'allure d'une flamme de bougie oblongue très lumineuse.

5 Lorsque, à pression constante, la puissance appliquée augmente, par exemple de 5 à 60 kW dans une torche de 35 à 50 mm de diamètre, le volume de la décharge augmente en diamètre et en longueur et remplit progressivement toute la section du tube.

10 Par conséquent, même pour des diamètres intérieurs de tubes importants (par exemple de l'ordre de plusieurs cm, par exemple au moins 2 cm et jusqu'à 10 cm ou 15 cm), il est possible, en appliquant une puissance suffisante, d'entretenir des plasma RF
15 inductifs ayant une action notable sur toutes les molécules de gaz traversant la section du tube.

Il s'agit là d'un grand avantage pour certaines applications par rapport aux décharges micro-ondes d'onde de surface qui sont, elles, affectées par
20 la contraction radiale et la filamentation.

Cette propriété permet de traiter des débits beaucoup plus grands, jusqu'à 400 l/min, sans multiplier les modules plasma.

Lorsque la décharge se rapproche des parois
25 du tube, l'échauffement de celui-ci augmente. Des moyens de refroidissement permettent alors de fonctionner de façon fiable aux puissances les plus élevées.

La décharge du type « E » ou TM se présente
30 sous la forme de filaments uniques ou multiples,

longitudinaux, ou encore sous la forme d'une aiguille lumineuse sur l'axe du tube.

Ce type de décharge est souvent entouré, notamment dans les tubes de grand diamètre, d'une zone diffuse moins lumineuse. Dans ce cas les lignes de courant ne sont pas fermées, et la décharge résulte de l'effet capacitif existant entre les spires d'un inducteur. Du fait de la non-fermeture des courants, ceux-ci sont beaucoup plus faibles que dans le cas de la décharge H, et la puissance plus faible. Ce type de décharge n'est donc pas véritablement de type inductif mais plutôt de type capacitif.

Une décharge de type E est souvent observée fugitivement à l'allumage, juste avant le basculement en mode inductif.

La décharge mixte, quant à elle, se produit lorsque, dans un tube long, de 20 cm à plus d'un mètre après l'inducteur, on augmente progressivement la puissance appliquée à une décharge de type H, par exemple au-dessus de 2 à 5 kW dans un tube de 30 mm. On voit alors apparaître, hors de la zone de l'applicateur, un prolongement de la décharge sous la forme d'une aiguille se terminant en forme de cône très allongée sur l'axe du tube.

Cette transition correspond, dans les générateurs contrôlés en tension, à une augmentation rapide du courant, et donc de la puissance.

Dans ce régime mixte, une augmentation de puissance a pour effet un accroissement de la longueur de la partie aval effilée de la décharge.

Pour des débits pas trop grands, par exemple 20 l/min en tube de 30 mm, le régime mixte permet de bâtir des solutions de compromis tirant avantage également d'une augmentation du temps de
5 résidence pour renforcer l'efficacité de conversion, sans avoir besoin de trop favoriser l'expansion radiale de la décharge, et ainsi maintenir les sollicitations thermiques sur la paroi à un niveau raisonnable.

A géométrie donnée, et en particulier dans
10 les décharges de type H ou mixtes, une augmentation de la puissance électrique se traduit par une augmentation de taille du plasma, notamment de son diamètre, et donc par une réduction de la couche limite froide.

Les décharges de type E réagissent
15 principalement à une augmentation de puissance par une augmentation de longueur.

Une décharge de type E, de même que la partie aval effilée des décharges mixtes, présentent l'intérêt suivant : en augmentant le temps de résidence
20 des espèces, celles-ci ont une plus forte probabilité, au cours de leur parcours dans la décharge, de pouvoir repasser de la zone périphérique froide vers la zone centrale chaude, sous l'effet de la diffusion, de la convection ou de la turbulence de l'écoulement au
25 voisinage de la paroi.

Lorsque la pression baisse, et ce notamment jusqu'à des pressions voisines de la centaine de pascals, tous les types de décharges tendent à
augmenter de volume et à remplir progressivement tout
30 le tube de confinement. A basse pression toutes les décharges obtenues dans une enceinte entourée d'un

inducteur sont majoritairement couplées de manière capacitive : la densité de porteurs étant faible, la densité de courant reste faible et le champ électrique axial entre les spires conduit à des décharges
5 principalement de type E.

Lorsque la pression augmente, et si l'on se trouve dans des conditions de couplage et de puissance conduisant à pression atmosphérique à une décharge de type H, on observe la transition vers le mode inductif,
10 à une pression de l'ordre de 50 à 300 hPa.

La décharge devient alors rapidement très lumineuse. Ce type de plasma est alors à l'équilibre thermodynamique local, ou très proche de l'ETL.

La réduction de la couche limite du plasma
15 au voisinage de la paroi de la torche joue, du point de vue du rendement, un rôle important. Dans cette zone, le plasma est refroidi par ladite paroi. Les gaz qui passent dans cette zone froide ne sont donc plus portés à haute température, les molécules ne sont pas
20 entièrement dissociées, leur reformation est favorisée, et la conversion n'est pas complète.

Il n'est matériellement pas possible d'avoir sur la paroi une température très élevée sans entraîner la destruction de cette paroi.

25 Il est donc impossible d'obtenir par cette approche un rendement de conversion exactement de 100 %, mais la réduction de la zone « froide » au voisinage de la paroi va jouer un rôle important pour pouvoir s'approcher de cette limite idéale.

30 Cette réduction peut être obtenue de différentes façons : par le choix du type de torche

(matériaux, géométrie...), par la puissance plasma, par le choix du mode de couplage de la puissance RF à la décharge.

Un domaine d'application de l'invention
5 concerne l'épuration et la dépollution.

Il peut s'agir par exemple de l'épuration par plasma des mixtures brutes krypton/xénon sortant d'une unité de récupération adjointe à une installation de séparation des gaz de l'air, dont la mise en œuvre
10 est décrite dans la demande EP 0 847 794.

On peut également réaliser l'élimination, à des concentrations plus élevées et dans différents gaz porteurs plasmagènes, de polluants gazeux immédiatement dangereux pour la vie ou la santé, ou nuisible à
15 l'environnement à plus long terme.

Ce sont notamment des composés hydrocarbonés, perfluorés ou hydrofluorocarbonés ou perchlorés ou hydrochlorocarbonés.

A la différence des autres types de
20 traitement de gaz pollués fondés sur des plasmas hors équilibre ou à basse pression, la technologie plasma inductif radiofréquence utilise et favorise les réactions chimiques prévues par la thermodynamique.

Le réacteur est constitué d'une torche à
25 plasma telle que celle de la figure 1 dans laquelle sont introduits les gaz 14 à purifier.

Le plasma est formé à partir du gaz porteur majoritaire (gaz plasmagène 10), par exemple un mélange krypton/xénon, ou de l'argon, ou de l'azote ou de
30 l'air.

A ce gaz peut être ajouté, avant son introduction dans la torche, ou après celle-ci, en quantité adéquate qui dépend de la concentration de polluant à convertir, un gaz réactif 12, par exemple de
5 l'oxygène, qui intervient dans la chimie de conversion.

L'invention permet en particulier de détruire des polluants perfluorés (CF_4 et/ou CH_4) d'un gaz rare (argon, krypton ou xénon) à purifier.

Pour pouvoir être éliminés par post-
10 traitement sur un milieu alcalin, ces gaz sont convertis respectivement en HF ou H_2F_2 , et en CO ou CO_2 .

On peut ajouter de l'oxygène, en tant que gaz réactif 12, pour former d'autres sous-produits, en particulier anhydres, et/ou compléter l'oxydation de
15 CH_4 ou d'autres hydrocarbures en CO_2 préférablement à du CO, ou éventuellement introduire de l'eau si la quantité de CH_4 présente naturellement n'est pas suffisante pour fournir tout l'hydrogène requis pour la conversion du fluor en HF.

20 Soit par exemple un débit unitaire par tube de 17 litres standard par minute (slm), ou encore environ $1 \text{ m}^3/\text{h}$, représentatif des ordres de grandeur rencontrés dans une unité industrielle de production de krypton et de xénon.

25 La torche choisie est du type à 2 flux, à tube 2 en silice. Le générateur plasma est à une fréquence de 27 MHz.

La configuration du système est montrée sur la figure 1.

30 Comme illustré sur la figure 2, une autre configuration comporte un tube 26 et une longueur 20 de

tube supplémentaire. Des joints d'étanchéité appropriés 22, 24 permettent de fermer le circuit de collecte et d'échantillonnage.

Le tube 26, de diamètre interne 14 mm et de
5 diamètre externe 16 mm, se termine à environ 1 mm en-
dessous de la bobine. Il est centré dans le tube
externe 20 (de diamètre interne/externe 18mm/20 mm)
grâce à des vis 28, 30 dont 2 équipées de ressorts,
disposées autour d'une base 32 en téflon. Le tube
10 externe 20 a par exemple une longueur de 700 mm de
longueur ou plus.

La figure 3 montre le système amenant le
gaz traité 40 vers un spectromètre d'analyse 44. Les
gaz 40 issus du plasma sont refroidis par une
15 circulation d'eau 42, pour en évacuer l'enthalpie. Les
produits de conversion des impuretés du gaz sont
analysés classiquement par spectrométrie d'absorption
infrarouge à transformée de Fourier. La référence 46
désigne une sortie de ventilation et les références 50,
20 52 deux vannes ou une vanne à 3 voies permettant de
diriger à la demande une partie des gaz vers la cellule
d'analyse. La référence 38 désigne une injection d'air
de refroidissement autour de la sortie de la torche à
plasma.

25 Le mélange brut de gaz rare testé contient
127 parties par million en volume (ppmv) de CF_4 , une
concentration voisine de CH_4 et des traces de SF_6 .

Dans une première expérience, on travaille
à un débit de gaz rare de 17 litres standard par minute
30 (slm), à une puissance RF de 900 W.

On mesure un rendement de conversion de CF_4 de 95 %, les bandes de CH_4 et de SF_6 n'étant plus détectables. Une bande de SiF_4 apparaît également, qui traduit une attaque du tube en silice par les sous-
5 produits fluorés corrosifs.

Afin de pouvoir effectuer des expériences prolongées, le tube refroidi par air 38, qui chauffe très fortement, est remplacé par un tube à refroidissement par eau.

10 Le diamètre intérieur du tube interne 26 est alors compris entre 10 mm et 12 mm, celui du tube externe 20 entre 14 mm et 16 mm, la gaine d'eau ayant quant à elle une épaisseur d'environ 1 mm.

Selon une variante, on ménage une section
15 de tube isolant en téflon 60 entourant le tube au niveau de la spire (figure 4). Ce tube en téflon assure un meilleur centrage des tubes et du plasma par rapport à l'inducteur, ce qui permet d'éviter des variations même mineures dans la géométrie du système.

20 Dans le mélange krypton/xénon, et pour une puissance comprise entre 1,2 kW et 1,5 kW, des taux d'abattement de CF_4 compris entre 95 % et près de 100 % ont alors pu être constatés (tableau I).

25

Tableau I

Essai	Puissance affichée (kW)	Débit (slm)	Taux de destruction (%)
1	1,2	17	100
2	1,2	17	92
3	1,2	17	90
4	1,2	17	95
5	1,2	17	100
6	1,2	17	90

Lorsqu'on parvient à donner une contribution importante au mode E, obtenu par exemple dans un tube de diamètre intérieur 8 mm, les taux de destruction sont inférieurs à ceux indiqués ci-dessus (des taux de l'ordre de 60 à 80 % ont alors été constatés), mais pas négligeables. Le mode mixte peut donc présenter un intérêt réel, à côté du mode H, pour réaliser des procédés optimisés de traitement des gaz.

10 L'exploitation des modes mixtes présente l'intérêt de favoriser certains processus chimiques élémentaires qui nécessitent un temps de résidence plus élevé.

Une autre application est la destruction de polluants dans l'azote ou l'air pour les débits typiques d'effluents des procédés de dépôt et de gravure dans le cadre de la fabrication de semi-conducteurs ou d'écrans de visualisation.

15

Dans le régime de fonctionnement d'un plasma atmosphérique micro-ondes, on constate bien une augmentation de l'efficacité de destruction en fonction de la puissance mais, dans la pratique, cette puissance est limitée, pour un tube de diamètre interne optimisé d'environ 8 mm, à environ 5 kW, bien avant que la longueur de la colonne de plasma ne devienne beaucoup plus grande que 150 à 200 mm environ.

20

25

Au-delà de cette valeur de puissance, la tenue à long terme du tube diélectrique n'est plus assurée. Le mode de dégradation est amorcé par une température excessive au niveau de la paroi externe du tube à décharge au contact de la couche limite du fluide diélectrique de refroidissement. Ce dernier peut

30

commencer à polymériser en un dépôt de résidus carbonés absorbant les micro-ondes, augmentant à leur tour localement la température superficielle avec un risque d'auto-emballement thermique. Dans ce régime, la
5 fréquence de maintenance préventive devient inacceptable.

Dans ces conditions, l'utilisation, conformément à la présente invention, d'un plasma inductif radiofréquence dans l'azote est tout à fait
10 intéressante.

La figure 5 représente de manière schématique la mise en œuvre de l'invention dans le cadre d'une installation de production de semi-conducteurs.

15 Une telle installation, munie d'un système de traitement selon l'invention comporte, un réacteur de production, ou une machine de gravure 62, un système de pompage comportant une pompe secondaire 64, telle qu'une pompe turbomoléculaire, et une pompe primaire
20 66, des moyens 68 d'abattement de composés PFC et/ou HFC, du type générateur de plasma RF-ICP.

En fonctionnement, la pompe 64 maintient le vide nécessaire dans l'enceinte de procédé et assure l'extraction des gaz rejetés.

25 Le réacteur 62 est alimenté en gaz de traitement des produits semi-conducteurs, et notamment en PFC et/ou en HFC. Des moyens d'alimentation en gaz alimentent donc le réacteur 62 mais ne sont pas représentés sur la figure.

30 Les moyens 68 permettant de réaliser un traitement (dissociation ou transformation

irréversible) de ces composés PFC et/ou HFC non utilisés, mais peuvent également produire, par là-même, des sous-produits, tels que F_2 et/ou WF_6 et/ou COF_2 et/ou SOF_2 et/ou SO_2F_2 et/ou SOF_4 et/ou NO_2 et/ou NOF et/ou SO_2 .

Ces moyens 68 sont des moyens pour dissocier les molécules des gaz entrant dans les moyens 68, donnant des fragments plus petits qui se recombinent et/ou réagissent entre eux pour former des composés réactifs notamment fluorés.

Un élément réactif 70 permet de faire réagir les composés résultant du traitement par les moyens 68 avec un élément réactif correspondant (par exemple : un adsorbant réactif solide) en vue de leur destruction.

Les gaz résultant du traitement par les moyens 70 (en fait : le gaz vecteur chargé de composés de type PFC et/ou HFC et/ou d'autres impuretés telles que celles mentionnées ci-dessus) sont ensuite rejetés dans l'air ambiant, mais sans danger, avec des proportions de PFC et/ou de HFC compatibles avec le respect de l'environnement (typiquement : moins de 1 % de la concentration initiale) et des proportions très faibles et autorisées d'impuretés dangereuses, c'est-à-dire inférieures aux limites d'exposition légales, typiquement moins de 0,5 ppmv ou moins de 1 ppmv selon la nature du gaz toxique, corrosif, combustible, pyrophorique ou explosif considéré.

Le circuit de gaz de l'ensemble des moyens de traitement du système de la figure 5 comprend en outre, en partant de la pompe primaire 66, la

canalisation 67 amenant les effluents au module réactif à plasma 68, puis celle 69 reliant le plasma au dispositif 70 de post-traitement des sous-produits, enfin la canalisation 72 d'échappement à l'atmosphère des gaz détoxifiés pouvant être rejetés sans danger. S'y ajoutent différents composants de gestion des fluides (vannes de dérivation, utilités de purge et d'isolation pour la maintenance) et des capteurs de sécurité (alarmes sur défaut de débit, surpression), non représentés sur la figure 5. Les composants du circuit sont choisis compatibles avec les produits qui sont à leur contact pour un fonctionnement fiable.

Des systèmes d'étuvage ou de piégeage peuvent en outre être présents.

Un avantage de l'invention est que le plasma peut être entretenu dans un tube de diamètre interne sensiblement plus élevé, de 10 mm à 15 mm ou à 20 mm, que dans le cas du plasma micro-ondes à onde de surface (diamètre de 4 à 8 mm).

Dans un mode H ou mixte, en injectant une puissance RF suffisante, le plasma tend à remplir sensiblement l'ensemble de la section transverse du tube de sorte que pratiquement toutes les molécules de gaz polluant traversant ladite section transverse vont se trouver portées à haute température favorisant leur dissociation et inhibant leur reformation.

Il est possible d'injecter dans un inducteur des puissances beaucoup plus importantes, jusqu'à 5 MW, que dans un guide d'ondes à 2,45 GHz par exemple pour pouvoir traiter des débits totaux

d'effluents de 2 à 30 m³/h voire plus avec un coût et un encombrement acceptable.

La présence d'impuretés résiduelles dans les céramiques utilisées est nettement moins néfaste, 5 dans la gamme radiofréquence pour ce qui est de l'absorption du champ RF, que dans le cas de la décharge micro-ondes à onde de surface. De simples tubes d'alumine de qualité commerciale courante suffisent pour assurer une durée de vie importante 10 relativement à l'attaque chimique par des composés fluorés corrosifs. Ils ne sont pas en effet soumis à des sollicitations supplémentaires du fait de l'absorption résiduelle des micro-ondes par leur matériau.

15 Selon l'invention on peut donc obtenir des performances de conversion des polluants relativement importantes en utilisant un plasma inductif radiofréquence.

REVENDICATIONS

1. Procédé de traitement de gaz, comportant des impuretés, dans lequel on soumet le gaz
5 à pression sensiblement atmosphérique, à une décharge d'un plasma inductif radiofréquence.

2. Procédé selon la revendication 1, le couplage à la décharge étant de type proprement
10 inductif transverse électrique (TE) dit H.

3. Procédé selon la revendication 1, le couplage à la décharge étant de type transverse magnétique dit E.
15

4. Procédé selon la revendication 1, la décharge étant de type mixte E - H.

5. Procédé selon l'une des revendications
20 1 à 4, la décharge étant produite à une fréquence comprise entre 50 kHz et 200 MHz.

6. Procédé selon l'une des revendications
25 1 à 5, la décharge ayant lieu dans un tube de diamètre interne compris entre 5 mm ou 10 mm et 50 mm ou 150 mm.

7. Procédé selon l'une des revendications
1 à 5, la décharge mettant en œuvre une torche en verre de silice.

8. Procédé selon la revendication 7, la torche étant à double paroi avec circulation d'un liquide de refroidissement entre les deux parois.

5 9. Procédé selon la revendication 7 ou 8, la puissance de la torche étant comprise entre 1 et 1000 kW.

10 10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, la décharge mettant en œuvre une torche en matériau réfractaire.

15 11. Procédé selon la revendication 10, la torche étant une torche céramique ou en alumine.

12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, la décharge mettant en œuvre une torche métallique.

20 13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, le gaz traité étant un gaz rare contenant un gaz perfluoré (PFC) ou hydrocarboné ou hydrofluorocarboné (HFC).

25 14. Procédé selon la revendication 13, la décharge comportant au moins une zone de température supérieure à 5000 K.

30 15. Procédé selon la revendication 13 ou 14, dans lequel on ajoute en outre de l'oxygène et/ou de l'eau.

16. Procédé selon l'une des revendications précédentes, le débit de gaz traité étant compris entre 0.2 et 25m³/h.

5

17. Procédé selon l'une des revendications précédentes, le gaz traité comportant des effluents gazeux issus d'un procédé de production ou de croissance ou de gravure ou de nettoyage ou de traitement de semi-conducteurs ou de couches minces semi-conductrices ou conductrices ou diélectriques ou de substrats.

18. Procédé selon l'une des revendications 1 à 17, le gaz traité comportant des effluents gazeux issus d'un procédé de production ou de croissance ou de gravure ou de nettoyage ou de traitement de couches minces en silicium.

19. Procédé selon l'une des revendications 1 à 17, le gaz traité comportant des effluents gazeux issus d'un procédé de production d'écrans de visualisation.

20. Système de traitement de gaz par plasma, comportant des moyens pour produire un gaz à traiter à une pression sensiblement égale à la pression atmosphérique et des moyens pour produire un plasma radiofréquence.

30

21. Système selon la revendication 20, les moyens pour produire un plasma radiofréquence, comportant un tube de diamètre interne compris entre 5 mm ou 10 mm et 50 mm ou 150 mm.

5

22. Système selon la revendication 21, les moyens pour produire un plasma radiofréquence, comportant une torche en verre de silice, ou en matériau réfractaire, ou une torche métallique.

10

23. Système selon l'une des revendications 20 à 22, comportant en outre des moyens pour refroidir les moyens pour produire un plasma radiofréquence.

15

24. Système selon l'une des revendications 20 à 23, les moyens pour produire un plasma radiofréquence comportant des moyens pour générer un courant à une fréquence comprise entre 50 kHz et 200 MHz.

20

25. Système selon l'une des revendications 20 à 23, les moyens pour produire un gaz à traiter à une pression sensiblement égale à la pression atmosphérique comportant des moyens de pompage dont la sortie est à une pression sensiblement égale à la pression atmosphérique.

25

26. Système selon l'une des revendications 20 à 25, comportant un élément réactif (70) pour faire réagir les composés résultant du traitement par plasma (68) en vue de leur destruction.

30

27. Dispositif réacteur comportant une chambre (62) de réaction, produisant au moins un gaz perfluoré (PFC) ou hydrofluorocarboné (HFC), et
5 comportant en outre un système de traitement de gaz perfluoré (PFC) ou de gaz hydrofluorocarboné (HFC) selon l'une des revendications 20 à 26.

28. Dispositif selon la revendication 27,
10 la chambre (62) de réaction faisant partie d'un équipement de production ou de croissance ou de gravure ou de nettoyage ou de traitement d'écrans plats ou de dispositifs semi-conducteurs ou de couches minces ou de couches minces semi-conductrices ou conductrices ou
15 diélectriques ou de substrats, ou bien étant un réacteur de retrait de résines photosensibles utilisées pour la lithographie des micro-circuits, ou un réacteur de dépôt de couches minces en cours de nettoyage par plasma.

20

29. Equipement de production ou de croissance ou de gravure ou de nettoyage ou de traitement d'écran plats ou de semi-conducteurs ou de dispositifs semi-conducteurs ou de couches minces ou de
25 substrats de semi-conducteurs, comportant :

- un réacteur (62), de production ou de croissance ou de gravure ou de nettoyage ou de traitement d'écrans plats ou de semi-conducteurs ou de dispositifs semi-conducteurs
30 ou de couches minces ou de couches minces semi-conductrices ou conductrices ou diélectriques

5 ou de substrats, ou bien un réacteur de retrait
de résines photosensibles utilisées pour la
lithographie des micro-circuits, ou un réacteur
de dépôt de couches minces en cours de
nettoyage par plasma,

- des premiers moyens (64) de pompage de
l'atmosphère du réacteur,
- un système de traitement selon l'une des
revendications 20 à 25.

10

30. Utilisation d'un plasma inductif
radiofréquence pour les traitements d'épuration et/ou
de dépollution d'un gaz.

1 / 5

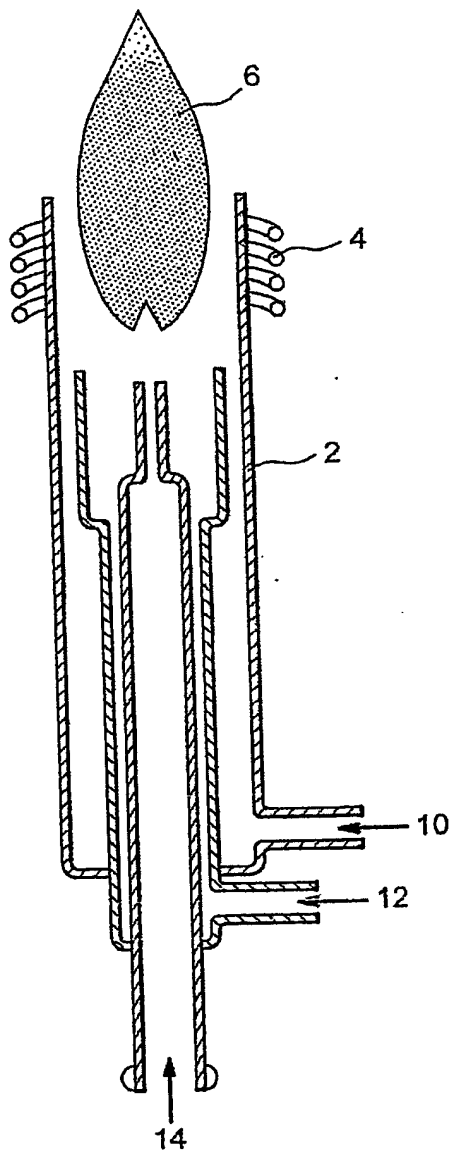
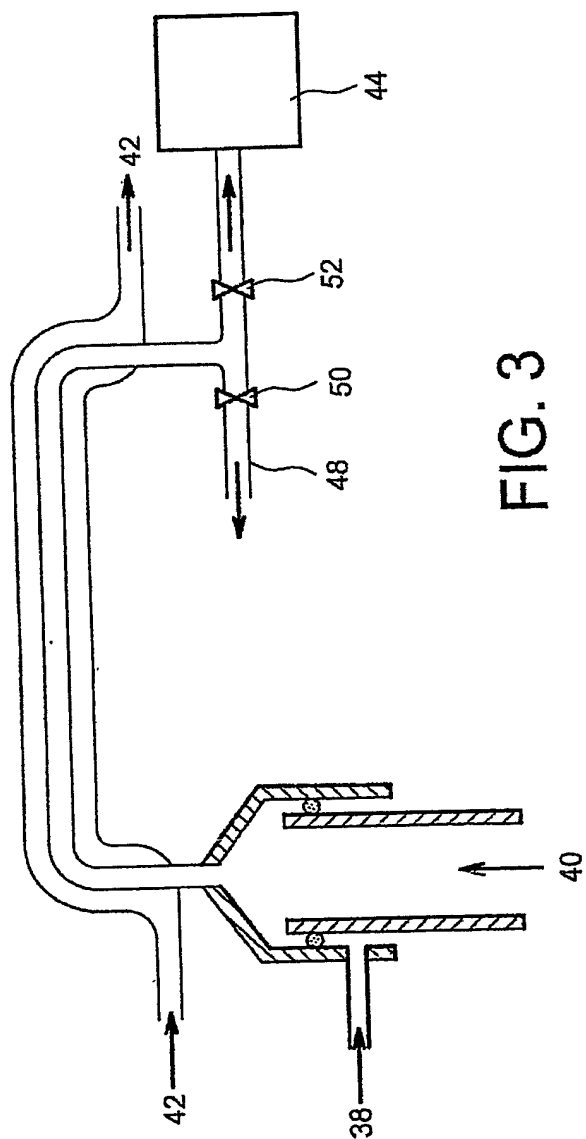


FIG. 1

3 / 5



4 / 5

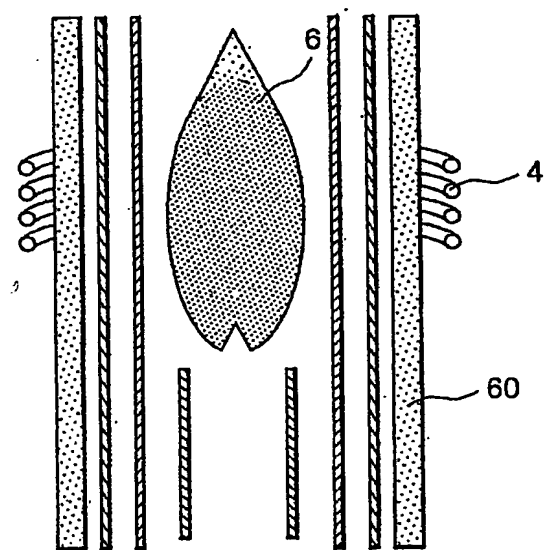


FIG. 4

5 / 5

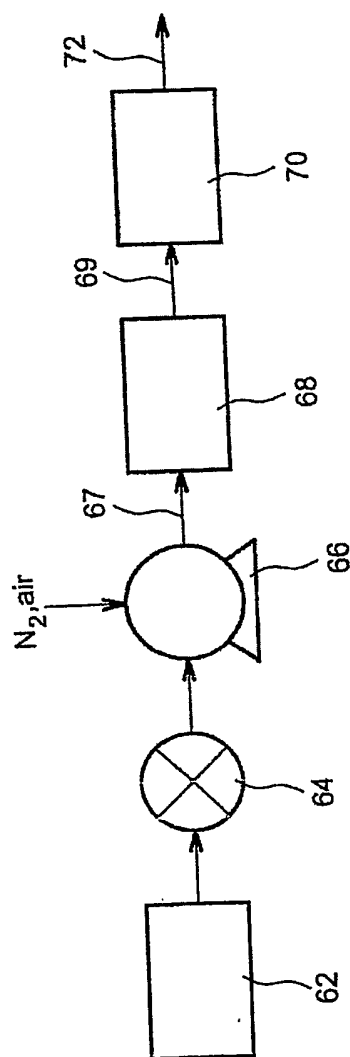


FIG. 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR2004/050751

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01D53/32 B01D53/70 B01J19/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01D B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 290 918 B1 (MOISAN MICHEL ET AL) 18 September 2001 (2001-09-18)	1,5, 7-20, 22-30
A	column 10, lines 41-48; claims 1-19; figures 1-9	2-4,6,21
X	US 5 187 344 A (KUSHIYAMA SATOSHI ET AL) 16 February 1993 (1993-02-16)	1,2,5, 13,14, 17-20, 23-30
A	claims 1-10; figures 1-4	3,4, 6-12,15, 16,21
	----- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 May 2005

Date of mailing of the international search report

13/05/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Haderlein, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR2004/050751

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 00/65887 A (BARANKOVA HANA ; BARDOS LADISLAV (SE)) 2 November 2000 (2000-11-02)	1,5,20, 23,24
A	page 15, lines 14-33; claims 1-19; figure 3	2-4, 6-19,21, 22,25-30
X	US 5 256 854 A (COHN DANIEL R ET AL) 26 October 1993 (1993-10-26)	1,2,5, 13,20, 25,27,30
A	claims 1-20; figures 1-13	3,4, 6-12, 14-19, 21-24, 26,28,29
X	EP 0 295 083 A (EFTHIMION PHILIP C DR ; COTTRELL RES INC (US)) 14 December 1988 (1988-12-14)	1,3,5, 13,20, 25,27,30
A	page 7, lines 62-65; claims 1-21; examples 6,7	2,4, 6-12, 14-19, 21-24, 26,28,29
X	EP 0 861 683 A (APPLIED MATERIALS INC) 2 September 1998 (1998-09-02)	1,20,30
A	claims 1-12; figure 3	2-19, 21-29
X	DE 101 59 152 A (DAIMLER CHRYSLER AG ; MTU AERO ENGINES GMBH (DE)) 12 June 2003 (2003-06-12)	1,20,30
A	claims 1-7; figure 2	2-19, 21-29
A	US 2003/000823 A1 (HONG YONG C ET AL) 2 January 2003 (2003-01-02)	1-30
	claims 1-10	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR2004/050751

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6290918	B1	18-09-2001	FR 2751565 A1 30-01-1998
			DE 69730280 D1 23-09-2004
			EP 1424120 A1 02-06-2004
			EP 0820801 A1 28-01-1998
			JP 10165753 A 23-06-1998
			US 5965786 A 12-10-1999
US 5187344	A	16-02-1993	JP 2642200 B2 20-08-1997
			JP 3089920 A 15-04-1991
			JP 1933663 C 26-05-1995
			JP 3089498 A 15-04-1991
			JP 6065198 B 22-08-1994
			JP 1992476 C 22-11-1995
			JP 3090172 A 16-04-1991
			JP 7022607 B 15-03-1995
			JP 2131116 A 18-05-1990
			JP 8004707 B 24-01-1996
			US 5354962 A 11-10-1994
			CA 2002616 A1 10-05-1990
			DE 3936516 A1 23-05-1990
			FR 2640148 A1 15-06-1990
			GB 2226552 A ,B 04-07-1990
			US 5026464 A 25-06-1991
WO 0065887	A	02-11-2000	SE 516722 C2 19-02-2002
			SE 516336 C2 17-12-2001
			AU 4446400 A 10-11-2000
			EP 1177714 A1 06-02-2002
			JP 2003528707 T 30-09-2003
			SE 0000167 A 29-10-2000
			WO 0065887 A1 02-11-2000
			SE 9901527 A 29-10-2000
			US 6238629 B1 29-05-2001
			US 2001020582 A1 13-09-2001
US 5256854	A	26-10-1993	NONE
EP 0295083	A	14-12-1988	US 4883570 A 28-11-1989
			EP 0295083 A2 14-12-1988
EP 0861683	A	02-09-1998	US 6277347 B1 21-08-2001
			DE 69820312 D1 22-01-2004
			DE 69820312 T2 18-11-2004
			EP 0861683 A2 02-09-1998
DE 10159152	A	12-06-2003	DE 10159152 A1 12-06-2003
			WO 03047727 A1 12-06-2003
			EP 1448292 A1 25-08-2004
US 2003000823	A1	02-01-2003	NONE

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR2004/050751

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 B01D53/32 B01D53/70 B01J19/12

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 B01D B01J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 6 290 918 B1 (MOISAN MICHEL ET AL) 18 septembre 2001 (2001-09-18)	1,5, 7-20, 22-30
A	colonne 10, ligne 41-48; revendications 1-19; figures 1-9	2-4,6,21
X	US 5 187 344 A (KUSHIYAMA SATOSHI ET AL) 16 février 1993 (1993-02-16)	1,2,5, 13,14, 17-20, 23-30
A	revendications 1-10; figures 1-4	3,4, 6-12,15, 16,21

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

4 mai 2005

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

13/05/2005

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Haderlein, A

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR2004/050751

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X A	WO 00/65887 A (BARANKOVA HANA ; BARDOS LADISLAV (SE)) 2 novembre 2000 (2000-11-02) page 15, ligne 14-33; revendications 1-19; figure 3	1, 5, 20, 23, 24 2-4, 6-19, 21, 22, 25-30
X A	US 5 256 854 A (COHN DANIEL R ET AL) 26 octobre 1993 (1993-10-26) revendications 1-20; figures 1-13	1, 2, 5, 13, 20, 25, 27, 30 3, 4, 6-12, 14-19, 21-24, 26, 28, 29
X A	EP 0 295 083 A (EFTHIMION PHILIP C DR ; COTTRELL RES INC (US)) 14 décembre 1988 (1988-12-14) page 7, ligne 62-65; revendications 1-21; exemples 6, 7	1, 3, 5, 13, 20, 25, 27, 30 2, 4, 6-12, 14-19, 21-24, 26, 28, 29
X A	EP 0 861 683 A (APPLIED MATERIALS INC) 2 septembre 1998 (1998-09-02) revendications 1-12; figure 3	1, 20, 30 2-19, 21-29
X A	DE 101 59 152 A (DAIMLER CHRYSLER AG ; MTU AERO ENGINES GMBH (DE)) 12 juin 2003 (2003-06-12) revendications 1-7; figure 2	1, 20, 30 2-19, 21-29
A	US 2003/000823 A1 (HONG YONG C ET AL) 2 janvier 2003 (2003-01-02) revendications 1-10	1-30

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No
PCT/FR2004/05075 1

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 6290918	B1	18-09-2001	FR 2751565 A1	30-01-1998
			DE 69730280 D1	23-09-2004
			EP 1424120 A1	02-06-2004
			EP 0820801 A1	28-01-1998
			JP 10165753 A	23-06-1998
			US 5965786 A	12-10-1999
US 5187344	A	16-02-1993	JP 2642200 B2	20-08-1997
			JP 3089920 A	15-04-1991
			JP 1933663 C	26-05-1995
			JP 3089498 A	15-04-1991
			JP 6065198 B	22-08-1994
			JP 1992476 C	22-11-1995
			JP 3090172 A	16-04-1991
			JP 7022607 B	15-03-1995
			JP 2131116 A	18-05-1990
			JP 8004707 B	24-01-1996
			US 5354962 A	11-10-1994
			CA 2002616 A1	10-05-1990
			DE 3936516 A1	23-05-1990
			FR 2640148 A1	15-06-1990
			GB 2226552 A , B	04-07-1990
			US 5026464 A	25-06-1991
WO 0065887	A	02-11-2000	SE 516722 C2	19-02-2002
			SE 516336 C2	17-12-2001
			AU 4446400 A	10-11-2000
			EP 1177714 A1	06-02-2002
			JP 2003528707 T	30-09-2003
			SE 0000167 A	29-10-2000
			WO 0065887 A1	02-11-2000
			SE 9901527 A	29-10-2000
			US 6238629 B1	29-05-2001
			US 2001020582 A1	13-09-2001
US 5256854	A	26-10-1993	AUCUN	
EP 0295083	A	14-12-1988	US 4883570 A	28-11-1989
			EP 0295083 A2	14-12-1988
EP 0861683	A	02-09-1998	US 6277347 B1	21-08-2001
			DE 69820312 D1	22-01-2004
			DE 69820312 T2	18-11-2004
			EP 0861683 A2	02-09-1998
DE 10159152	A	12-06-2003	DE 10159152 A1	12-06-2003
			WO 03047727 A1	12-06-2003
			EP 1448292 A1	25-08-2004
US 2003000823	A1	02-01-2003	AUCUN	